

⑨대한민국특허청(KR)

⑩Int. Cl.
C 07 C 43/13
C 07 C 43/12
C 07 C 59/135

⑪특허공보(B₁)

제 4563 호

⑫공고일자 1996. 7. 24

⑪공고번호 96- 9774

⑬출원일자 1988. 10. 29

⑫출원번호 88-14169

⑭우선권주장 ⑬1987. 10. 30 ⑭미국(US)
⑬116, 259

상사관 이윤원

⑮반영자 리차드 바아크 플라인

미합중국, 미네소타 55144-1000, 세인트 폴, 3엠 센타

'페트리카 마리 세이브'

미합중국, 미네소타 55144-1000, 세인트 폴, 3엠 센타

⑯출원인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니 대표자 도날드 밀러 쎈

미합중국, 미네소타, 세인트 폴, 3엠 센타

⑰대리인 벤리사 나영환·윤봉일·안진석 (전 25면)

⑲퍼플루오로(시클로지방족 메틸렌옥시알킬렌)

카르보닐 플루오라이드 화합물 및 이의 유도체

발명의 상세한 설명

본 발명은 퍼플루오로 지방족 에테르-포함 카르보닐 플루오라이드 화합물과 이의 유도체 및 이를의 제조 방법에 관한 것이다.

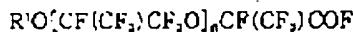
식 $-CF_3-CF-CF_2$ 의 핵사 플루오로 브로필렌 옥사이드를, 퍼플루오로카르복실산 플루오라이드와 반응시켜서 퍼플루오로알콕시 프로파온산 플루오라이드를 제조하는 방법은 이미 공지되어 있다.

미합중국 특허 제3,250,808호(무어 외 다수)는 핵사 플루오로프로필렌 옥사이드가 자체적으로, 또는 플루오로알카논산 플루오라이드, 또는 플루오로알카논과 반응하여, 일반식 $R_1O[CF(CF_3)CF_2O]_n-CF(CF_3)COX$ 및 일반식 $R_1O[CF(CF_3)CF_2O]_n-CF(CF_3)COOM$ (식중 R_1 는 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시알킬기이고, n 은 0 이상의 수이고, X 는 아미노기, 할로겐기 또는 헤드록신기이며, M 은 알킬기, 금속 양이온 또는 암모늄기이다)의 플루오로카본 에테르를 생성시키는 방법에 대해 개시하고 있다.

영국 특허 제1,529,514(듀퐁)는 핵사 플루오로프로필렌 옥사이드류 일반식 $R_1R_2C=O$ (식중, R_1 및 R_2 는 각각 원소, C_{1-14} 의 플루오로알킬기, 산포널-치환된 C_{1-14} 의 플루오로알킬기, C_{1-14} 의 플루오로알콕시기, 칸포널-치환된 C_{1-14} 의 플루오로알킬기, 2 내지 14개의 단소원자 및 1 내지 6개의 산소원자를 가진 플루오로알콕시알킬기 또는 2 내지 14개의 단소원자 및 1 내지 6개의 산소원자를 가진 칸포널-치환된 플루오로알콕시알킬기임)의 플루오로화 카르보닐 화합물과 반응시켜 일반식 $R_1R_2CFOCF(CF_3)COO$ 의 산 플루오라이드-포함 에테르류 제공하는 방법을 개시하고 있다.

미합중국 특허 제4,035,388호(마티나)에는 하기 일반식의 퍼플루오로- α -알콕시프로파온산 플루오라이드의 제조 방법이 개시되어 있다:

특허공고 96-9774 2/25



상기 식중, R'은 C_{1-6} 의 퍼플루오로알킬기이거나 식 $CF_3CFOCF_2CF(CF_3)OCF$ 의 라디칼이며: n은 0,

1 또는 2이다.

미합중국 특허 제4,118,421호(마티니)에는 일반식 $R_2O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COF$ 의 퍼플루오로알킬시 프로페온산 풀루오라이드의 제조 방법이 개시되어 있다.

미합중국 특허 제3,271,341호(캐리슨 II세)에는 수성 콜로이드 중합체 분산액의 제조시 유용한 이온화성 분산제가 개시되어 있는데, 이 분산제는 일반식 $F(CF_3)_mO[CF(X)-CF_2-O]_n-CF(X)-COOA$ 의 수용성 화합물이며, 상기 식중 X는 불소와 퍼플루오로에틸기로 구성된 군중에서 선택되고, m은 1 내지 5의 양수이고, n은 0 내지 10의 양수이며, A는 수소 및 일가의 염 라디칼로 구성된 친수성 라디칼이다.

작용성 퍼플루오로 시클로 치방족 조성물을 개시하고 있는 특허로는 다음과 같은 것이 있다. 미합중국 특허 제2,593,737호(니슬란의 다수)는 식 C_6F_5COOH 및 $C_6F_5CF_2COOH$ 로 표시되는 시클릭 풀루오로카본 모노카르복실산과 이들의 작용성 유도체가 개시되어 있다. 미합중국 특허 제3,600,433호(홀랜드의 다수) 및 제3,699,156호(홀랜드의 다수)에는 일반식 $R_2C_6F_5COF$, $R_2C_6F_5CH_2OH$ 및 $C_6F_5CH_2OH$ 의 시클릭 풀루오로카본 화합물과 이들의 작용성 유도체가 개시되어 있다.

동일한 탄소수의 풀루오로화 제면활성제에 있어서, 치화 화합물이 동상적으로 측쇄 화합물보다 수용액의 표면 장력을 보다 낮게 저하시킨다는 것으로 오랫동안 인식되어 왔다. R. E. 쟁크스의 문헌 [Organofluorine Chemicals and Their Applications, 엘리스 호우드 리미티드, 키세스터, 1979, 메이지 222-223]에는 치화 풀루오로케미칼 생성물을 사용하면, 특히 저농도(<0.01%, 100ppm)인 경우에 표면 장력을 낮게 저하시킬 수 있다는 점이 개시되어 있다. 마리안 K. 베네트 및 W. A. 지스만[말단 분지(terminal branching) 및 염소 치환에 따른 퍼플루오로산의 표면 특성, J. Phys. Chem., 71, 1967, p.2075-2082]은, 완전 풀루오로화된 치화 사슬 일가산의 속합된 단일층이 동일한 세 짚이를 가진 그것의 말단 분지된 유사체보다 낮은 임계 표면 장력(lower critical surface tension)을 가짐을 밝히고 있다. 당해 분야의 초기 연구에서, E. F. 웨어, E. G. 샤프린 및 D. A. 지스만(흡착된 풀루오로화산의 필름의 특성, J. Phys. Chem., 58, 1954, p.236-239)은, 완전 풀루오로화된 치화 암카는산의 속합된 단일층의 탁월한 비-습윤성 및 이에 따른 낮은 임계 표면 장력은 밀접하게 연결된 $-CF_3$ 기가 표면에 형성된 것에 기인하는 것으로 간주하고 있다.

그러나, 논할계도 고도로 분자된 특징의 풀루오로케미칼 생성물은 저농도(예, 50-100ppm)에서 뿐만 아니라, 특히 고농도(예, 500 내지 10,000ppm)에서 수용액의 표면 장력을 보다 낮게 저하시킨다는 점이 밝혀졌다.

본 발명은, (1)(a) 두개 이하의 퍼플루오로알킬 치환체 및 퍼플루오로알킬렌 치환체를 가질 수 있는 퍼플루오로시클로 치방족부, 및 (b) 퍼플루오로에틸렌옥시알킬렌 카르보닐 풀루오라이드 라디칼을 가진[상기 라디칼의 에틸렌기는 상기 퍼플루오로시클로 치방족부의 퍼플루오로알킬렌 치환체나 고리 탄소원자에 결합되고, 퍼플루오로에틸렌옥시알킬렌 카르보닐 풀루오라이드의 알킬렌기는 퍼플루오로(에틸)에틸렌기, 퍼플루오로이소프로필렌 목시(에틸)에틸렌기, 또는 약 10개 이하의 퍼플루오로이소프로필렌옥시 단위를 가진 폴리(퍼플루오로이소프로필렌옥시) 퍼플루오로(에틸)에틸렌기임] 퍼플루오로(시클로 치방족 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 풀루오라이드 화합물, (2) 퍼플루오로(시클로 치방족 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 풀루오라이드 화합물의 작용성 유도체, 또는 (3) 퍼플루오로(시클로 치방족 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 풀루오라이드 화

합물의 비작용성 유도체를 포함하는, 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알킬렌) 화합물을 제공한다. 상기의 작용성 유도체 및 비작용성 유도체는 본래의 퍼플루오로메틸렌옥시알킬렌 카르보닐 플루오라이드와 퍼플루오로메틸렌옥시알킬렌기와 퍼플루오로시클로 지방족부를 갖는다.

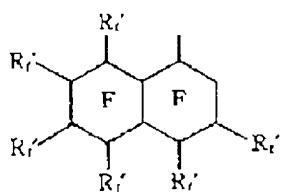
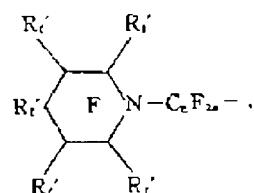
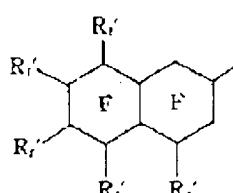
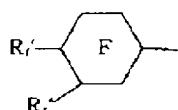
퍼플루오로시클로 지방족부는, 고리 원자로서 산소나 질소 해외 원자 또는 이들 모두를 포함할 수 있는 퍼플루오로시클로헥실이나 퍼플루오로데칼린부가 바람직하며, 퍼플루오로알킬 치환체가 퍼플루오로시클로 지방족부상에 존재하면, 바람직하게는 C₁ 대지 C₆의 치세 또는 주쇄물 이루고, 퍼플루오로 안길린 치환체가 퍼플루오로시클로 지방족부에 존재하면, 1 대지 6개의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하다. 카르보닐 플루 가 퍼플루오로시클로 지방족부에 존재하면, 1 대지 6개의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하다. 카르보닐 플루가 퍼플루오로시클로 지방족부로 화합물의 작용성 유도체로는, 에클 둘린, 카르부실산, 이들의 염, 에스테르, 아미드, 니트릴, 앤오라이드 화합물의 작용성 유도체로는, 에클 둘린, 카르부실산, 이들의 염, 에스테르, 아미드, 니트릴, 앤오라이드, 아크릴레이트, 및 비닐 에테르가 있다. 카르보닐 플루오라이드 화합물의 비작용성 유도체로는, 에클 둘린, 히드라이드, 플루오라이드 및 르로라이드가 있다.

본 발명의 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드의 유도체는 제면활성제, 탄성증합체, 괴부제, 윤활제, 전열 및 냉각 유체, 수입 유체, 중기상 가열 및 섬유제에 활용 및 할수성유 부여하기 위한 처리제 등의 각종 용도에 유용하다. 본 발명의 카르복실산 유도체의 암모늄염은 수용액의 표면 장력은 낮추는 제면활성제로서 특히 유용하다.

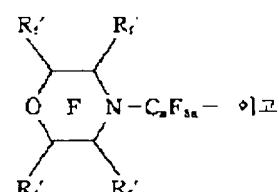
이들 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알킬렌) 화합물을 하기 일반식으로 나타낼 수 있다:



상기 식중, R₁는 퍼플루오로시클로 지방족 라디칼, 즉



또는



(상기 식 중 R' 는 각각 불소 또는 C_{1-4} 의 적체 또는 측쇄의 퍼플루오로알킬기이며, 단 R' 라디칼은 두 개 이하의 R' 라디칼은 상기 퍼플루오로알킬기이고, a 는 1 대지 8의 정수임), n 은 0 대지 약 10, 바탕적화제는 0, 1 또는 2이며, Z 는 $-COF$ 또는 그것의 작용성 또는 비라용성 유도체이며, 이때 Z 는 $-H$, $-X$, $-CF_3H$, $-CF_2X$, $-CH_2OH$, $-COX$, $-COR$, $-COOH$, $-COOM_{1-4}$, $-COOR$, $-CF_3$, $-CONRR'$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2NCO$, $-CN$, $-CH_2OCOR$, $-CH_2OSO_2R$, $-C_6N_5(R'')_2$, $-CH_2OCOR$, $-CH_2OCOOCR'' = CH_2$, 또는 $-(CH_2)_mSi(R'')_2$ 이며, 이중, $-X$ 는 $-F$, $-Cl$, $-Br$ 또는 $-I$ 이고, M 은 암모늄 라디칼 또는 금속원자이고, v 는 t의 원자가도서 1.2 또는 3이고, R 및 R' 는 각각 H 또는 저급알킬(예, C_{1-4} 알킬), 아릴(예, C_6 , C_{10} 또는 C_{12} 고리)를 가짐 또는 이것의 조합물(즉, 알킬아릴 또는 아릴알킬)이거나 $-CONRR'$ 의 두 R' 가 함께 알킬렌부(예, C_{2-4} 의 알킬렌)을 형성하며, 이것은 아미도, 친소원자와 함께 헤테로시클릭 고리(예, $-NC_6H_4$ 또는 $C_6H_4OC_6H_4N-$)을 형성하며, R'' 는 $-H$ 또는 $-CH_3$ 이고, R''' 는 예특시와 같은 가수분해성 기이고, R''' 는 퍼플루오로 저방족기(예, 퍼플루오로 알킬)로서, 이는 사슬 모양의 산소 또는 친소원자와 같은 헤테로 원자를 하나 또는 다수(예, 2 대지 4)를 포함할 수 있고(예, 퍼플루오로알콕시알킬), 상기 퍼플루오로 저방족 기는, 특히 R''' 가 퍼플루오로알킬인 경우 1 대지 21개의 단소원자, 바탕적화제는 1 대지 4개의 사슬형 단소원자를 가지며, m 은 2 대지 11의 정수이다.

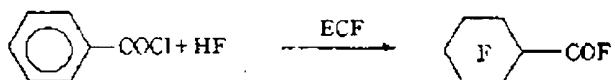
상기 식 및 기타 본원에서 제시된 구조식에서, 고리 구조내의 "F"는 통상적으로 상기 고리가 퍼플루오로로서, 즉, 모든 고리의 단소원자가 불소 원자에 치환되고 또한 치환체(예, CF_3 또는 C_6F_6)에 결합될 수 있음을 칭하는 것이다.

상기 식에서 볼 수 있듯이, 통상적으로 본 반응의 화합물은 본지도가 높다. 측쇄는 퍼플루오로(예닐)에틸렌자 퍼플루오로이소프로필렌옥시 단위의 펜데크 메틸기에 형성된다. 측쇄의 간접집은 퍼플루오로시클로지방족부가 퍼플루오로알킬 치환체 뿐만아니라 퍼플루오로 에틸렌기나 퍼플루오로 알킬렌 치환기와 연결될 때 일어난다.

본 발명의 퍼플루오로(시클로 저방족 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 풀루오라이드는 헤사풀루오로프로필렌옥사이드와 퍼플루오로시클로 저방족 카르보닐 풀루오라이드 전구체 화합물의 촉매 반응을 통해 제조할 수 있다.

퍼플루오로시클로 저방족 카르보닐 풀루오라이드 전구체 화합물은 퍼플루오로시클로헥산 카르보닐 풀루오라이드, 퍼플루오로데칼린 카르보닐 풀루오라이드, 1-아자퍼플루오로시클로헥산-1-알킬 카르보닐 풀루오라이드, 1-옥사-4-아자시클로헥산-4-알킬 카르보닐 풀루오라이드 및 이들 화합물의 고리-탄소 C, 내지 C, 퍼플루오로알킬 모노- 및 디-치환된 유사체중에서 선택된다.

이들 전구체 카르보닐 풀루오라이드 화합물은, 예술들면 다음과 같이 전기 화학적 풀루오로화(ECF) 반응을 통해 단화수소 전구체로부터 용이하게 제조된다:



전기 화학적 풀루오로화 반응은, 예술 풀면 미합중국 특허 제2,593,737호(디슬린 와 다수)에 기재되어 있다. 6-원의 고리 단화수소 친구체가 관여하는 전기 화학적 풀루오로화 반응에서는, 통상적으로 소량의 고리 개환과 고리 수축이 발생하여 트리풀루오로메틸-치환된 5-원의 고리 부산물이 산출된다. 예를 들어, 상기 반응에서는 약 20중량% 이하의 퍼플루오로(예닐시클로헵탄) 카르보닐 풀루오라이드가 형성된다. 이 부산물은 주성분인 6-원의 고리 생성물과 비전이 동일하기 때문에 중류를 통해 분리하기가 어렵다. 5-원

의 고리 부산물의 존재는 본 반응과 조성물에 유해하지는 않다. 6-위의 고리 생성물과 같이, 5-위의 고리 부산물은 렉사풀루오로프로필렌 옥사이드와 반응하여 유용한 부가생성물 및 이 부가생성물의 유도체를 생성 시킨다.

따라서, 본 발명의 대부분의 조성물은 상기와 같은 고리-수축된 부산물을 포함할 것이다(전기 화학적 물 투으로화 반응에서 고리의 수축은, 예를 들면 R. E. 백크스의 [유기 폴리모르 폴리값의 제조, 특성 및 산업적 용도, 엘리스 헤우드 리미티드, 키化学品, 1982, 1장, 19-43페이지]에 기재되어 있다).

외풀부으로 시클로 지방족 카드보닐 풀루오.나이드 전구체와 헤사풀루오.도프로필렌 욕사이드와의 촉매 반응은 학기식으로 도식화할 수 있다:



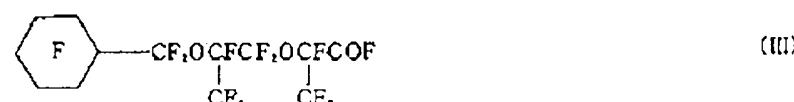
이 반응에서, 전구체 카르보닐 플루오라이드 화합물의 카르보닐 플루오라이드, 즉 $-\text{COF}_2$ 는 피플루오로(시클로 씨방족 메틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드 생성물의 피플루오로에틸렌옥시기, 즉 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 로 전환된다.

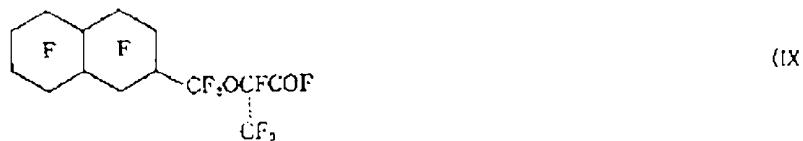
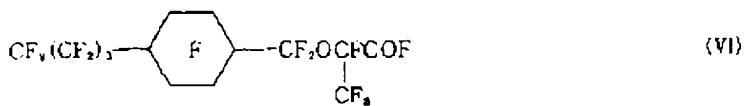
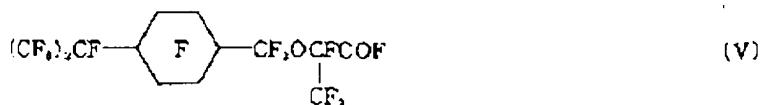
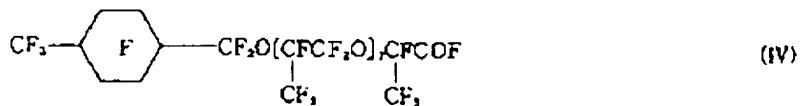
레시풀루오로프로필렌 옥사이드는 사용하는 각종 축에 공정은 당업자들에게는 널리 공지되어 있다. 레시풀루오로프로필렌 옥사이드와 피풀루오로시클로 저방족 카르보닐 플루오라이드의 반응에 바람직한 축에 공정은 알칼리 금속 요오드화물 또는 알칼리 금속 브롬화물, 바람직하게는 요오드화 칼륨이나 브롬화 칼륨의 존재 하에 글리二胎(glyme)과 같은 극성 유기 용매중에서 수행한다. 반응 온도는 매우 광범위하게, 예를 들면 약 -80°C 내지 100°C , 바람직하게는 -30°C 내지 60°C 에서 조절될 수 있다. 통상적으로 반응 시간은 반응의 규모에 따라 수를 대체 약 30시간인데, 규모가 큰 반응은 보다 긴 시간에 소요된다. 이 반응은 동상적으로 대기압에서 수행하나, 보다 높은 압력을 사용할 수도 있으며 높은 장치는 필요치 않다.

반응을 수행하기 위하여, 먼저 용매와 괴풀루오로시클로 지방족 카르보닐 풀루오라이드 전구체를 반응 용기에 채우고 나서, 후배를 첨가한 후 혼사를 부르거나 혼사를 첨가하거나, 용매와 촉매를 반응 용기에 채우고 카르보닐 풀루오라이드를 첨가하고 나서 혼사를 부르거나 혼사를 첨가한다.

사용되는 촉매의 농도는, 기능적으로 언급하면 실현을 통해 결정될 수 있는 촉매량이다. 통상적으로 요오드화 칼륨을 촉매로 사용하는 경우에는, 그 양이 카르보닐 폴루오라이드를 기준으로 하여 약 12~15%를 초과할 필요가 없다. 보통화 칼륨을 사용하는 경우에는, 때로는 카르보닐 폴루오라이드를 기준으로 촉매의 양을 100%까지 어느 정도 다양으로 사용할 필요가 있다.

본 빌딩의 대표적인 퍼플루오로(시클로-시밍족 에틸렌옥시안친산) 카르보닐 를루오.라이드 화합물은 다음과 같다:





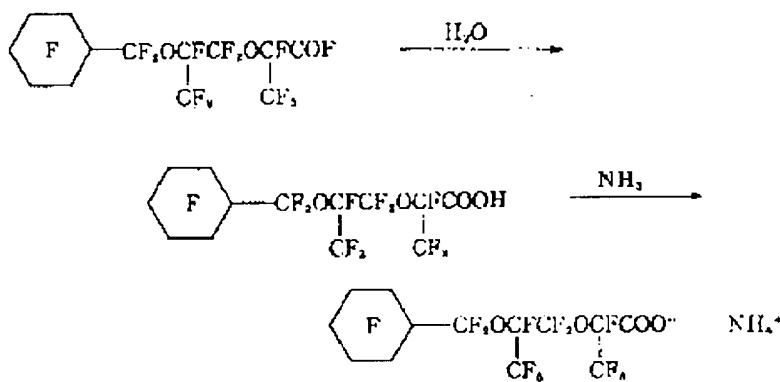
본 발명의 괴물우오로(시클로 카방족 메틸에وك시페플루오로알킬에) 카르보닐 플루오라이드는 많은 유도체를 제조하는데 유용한 중간체이다. 이를 유도체는, 예를 들면 카르복실산 및 이의 염, 에스테르, 아네이드, 니트릴, 알콜, 아크릴레이트, 및 비닐 에스테르와 같은 비작용성 또는 작용성 유도체를 포함한다.

옥시페플루오로알킬에의 작용성 유도체류, 즉 괴물우오로 폴리에에르유는 여러 녹색에 개시되어 있는데, 예를 들면 미합중국 특허 제3,250,808호(구여외 다수) 및 제4,094,911호(미취외 다수)가 있다. 비작용성 만단부를 가진 괴물우오로 폴리에에르는 상표명 "KRYTOX" 및 "POMBLIN"으로 사용되는데, 이는 전공 광프 유체로서 유용하다(예를 들면, 지.카포리치오외 다수의 문헌[전공 기법용 괴물우오로 폴리에에르, 유체,

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1982, 21:515-519] 참고).

이들 유도체는 제역 활성제, 펄 살충 화제, 미포제, 윤활제, 전열 및 냉각 유체, 수압 유체, 증기상 가열 및 섬유제에 발유성 및 발수성을 부여하기 위한 처리등의 각종 용도에 유용하다. 카르복실산 유도체의 암모늄 업은 특히 세면 활성제로서 유용하다. 예를 들어, 암모늄 염의 세로는 카르보닐 플루오라이드를 가수분해하여 산을 형성시킨 후, 암모니아로 산을 중화시킴으로써 이루어진다.

하기 식은 화합물(III)에 대한 상기 반응을 나타낸 것이다:

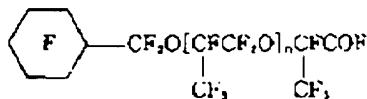


본 발명을 보다 상세히 설명하기 위하여, 하기의 비제한적인 실시예를 제공한다. 이들 실시예에서, 양은 다른 언급이 없는 한 중량%로 한다.

실시예에서 모든 생성물은 본 발명 화합물과 완전히 일치하는 동의적 특성 및 분석 특성을 보였다. 반응 성성분의 가스 크로마토그래피(GC) 분석은, 산 플루오라이드에 3m의 20% SE-52 천연을 사용하여 수행하거나, 또는 3m OV101 천연을 사용하여 산 플루오라이드를 메틸에스테르로 전환시킨 후 수행함으로써 출발 물질과 쟀플루오로(시름로 지방족 메틸렌옥시알킬렌) 생성물을 일차적으로 분리하였다. 생성물의 적외선(1R) 스펙트럼 분석 결과, 5.22디크론에서 특징적인 카르보닐 풀루오라이드 스트레치가 나타났다. 불소 핵자기 공명(¹⁹F NMR) 분석은 75~85ppm 범위에서 일부 경질 뿐만 아니라 본래의 출발 산 플루오르화물 중의 비-카르보닐-합유 불순물과 이성질체의 존재 때문에 때로는 복잡해지는 경향은 있으나, 분석 결과, 대부분의 CFCl , 기준보다 아래 영역인 -26ppm에서 특징적인 $-\text{COF}$ 불소가 나타났다. 기스 크로마토그래피-질량 스펙트럼(GC-MS) 분석도 또한 일부 경우에 대해 실시했다. 수율은 비-헥사플루오로프로필렌 옥사이노-유노-불질에 대해 보정한 GC 텁적율(%)을 기준으로 하였다.

실시예 1

전·공 전조된 흐로드화 칼륨(5.0g, 0.03몰, 저씨, 인증된 ACS)을, 드라이아이스(상표명)-아세톤 용액에, 상부 교반기 및 가스 주입구가 설치된 3구의 동근 바다 플라스크(250ml)에 수용된 50g의 (나트륨 알루미늄 케틸로부터 중류시커) 무수 디글라인, 즉 $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (안드레아 케미칼 첨가제 제조: 99%)에 침가하였다. 이 고안된 혼합물에 쟀플루오로시클로헥산 카르보닐 플루오라이드, 즉 $\text{C}_6\text{F}_5\text{COF}$ (85% 순도의 100g, 0.26몰)을 한꺼번에 침가했다. 0°C에서 1시간 동안 교반한 후, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드(80% 순도의 56g, 0.27몰)를 가스 주입구를 통해 45분에 걸쳐 침가하였다. 2시간 동안 교반한 후, 생성된 하부의 플루오로케미칼 상(143g)을 분리하였다. 플루오로케미칼 상은 GC, IR 및 ¹⁹F NMR로 분석한 바에 따르면, 상기 상은 하기식의 76%의 쟀플루오로-지방족-에네르-합유 카르보닐 플루오라이드 생성물.

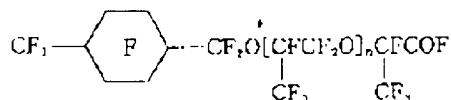


및 이것의 이성질체를 지녔고[이 생성물은, $n=0: 45\%$, $n=1: 38\%$, 및 $n=2: 17\%$ 로 분포되어 있고, 수율은 퍼플루오로시클로헥산 카르보닐 폴루오라이드를 기준으로 했을 때 57%임]; 20%의 미반응한 산 풀루오로화물 출발 물질; 및 4%의 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 물리고미, 즉 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}_3(\text{CF}_3)_2\text{O}$ (이 때, n은 0에서 2인)로 구성되는 것으로 나타났다.

실시예 2

요오드화 칼륨(7.06g, 0.042몰)을, 드라이 아이스(상표명) 아세톤 용축기, 상부 회반기, 및 가스 주입구가 설치된 250ml 용량의 3-구 동관 플라스코내에 수용된 무수 디클라일(81g; 나트륨/벤조케논 케딜로부터 중류된 것)에 첨가하였다. 이 미반응 혼합물에 퍼플루오로(4-메틸시클로헥산 카르보닐 폴루오라이드) (82% 순도의 163.5g, 0.355몰)을 첨가하고, 20분에 걸쳐 0°C로 냉각시켰다.

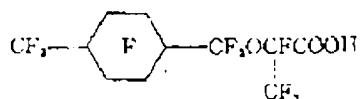
헥사플루오로프로필렌 옥사이드(65.4g, 0.394몰)를 1시간에 걸쳐 첨가하고, 반응 혼합물을 두시간 동안 교반한 후 실온으로 가온시켰다. 생성된 하부의 퍼플루오로케이랄 산(207g)을 분리하자, 에틸에스테르의 GC-MS 분석 뿐만 아니라, GC 및 IR로 상기 풀루오로케이랄 산을 분석한 결과, 상기 상온 하기식의 59%의 퍼플루오로(시클로 시링족 페닐렌옥시알킬렌) 카르보닐 폴루오라이드 화합물,



과 이것의 이성질체를 포함하고 있으며, 이 생성물의 분포는 $n=0: 51\%$, $n=1: 41\%$ 및 $n=2: 8\%$ 이었으며, 수율은 충분 카르보닐 폴루오라이드를 기준으로 하였을 때 55%였다.

실시예 3

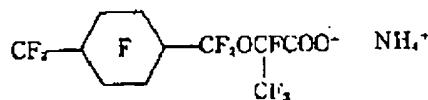
실시예 2의 생성물을 중류하고, 60~68°C/30托로에서 둘는 분획을 추거했다. 베팅 예테르의 GC 분석 결과, 이 분획은 95%의 생성물($n=0$)을 포함하는 것으로 나타났다. 이 분획(10g)을 2시간 동안 20ml의 물과 함께 교반하여 가수분해시킨 후, 프레온(상표명) 113중에 용해된 생성된 하부의 풀루오로케이랄 산을 분리하여, 물로 2회 세척한 후, 황산 마그네슘으로 건조시키고 중류함으로써, 하기식으로 표시되는 7.84g의 짙설의 투명한 산(기점: 82~84°C/0.1托로),



과 이것의 이성질체를 수득했다. 생성물의 IR 스펙트럼 결과, 3.2μ크론에서 넓은 -OII 스팍트레시온을 보였으며, 산 생성물과 일치하는 5.65μ크론에서 매우 강한 카르보닐 스팍트레시온을 보였다.

실시예 4

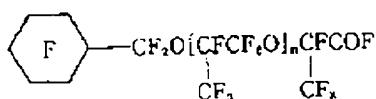
실시예 3의 산 생성물의 일부분(7.7g)을, 용축기와 가스 주입관(용액 표면의 아래까지 연장되어 있음)이 설치된 100ml 용량의 3구 동관바닥 플라스코내에 수용된 60ml의 고체온(상표명) 113에 용해시켰다. 충발산에 대한 IR 분석 결과, 5.65μ크론에서 충발산의 카르보닐 스팍트레시온이 더 이상 나타나지 않고 6.0μ크론에서 암모니아 업의 뱃드가 더 이상 존재하지 않을 때까지 무수 암모니아를 상기 용액에 통과시켰다. 이어서, 용액을 충발시켜 하기식의 애색 그네,



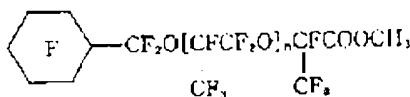
및 이것의 이성질체를 분리하였다. 상기 암보니아 염은 용융되지 않았으나, 205-210°C로 가열하자 암보니아가 휘발되면서 불해되었다.

실험 5

하기식의 써풀부오로(시클로, 자방족 미틸렌-우-시알킬레) 카르보닐 플루오라이드,



및 이것의 이성질체(생성물의 분포는 메틸에스테르의 GC 분석 결과를 통해 판정했을 때 $n=0: 94\%$ 및 $n=1: 6\%$ 임)을 실험에 1에서와 같이 제조하였다. 이어서 상기 생성물(15g, 0.03mmol)을 메탄올중의 30% BF_3 용액 50g에 침가하고 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 생성된 하부의 쓰루오로케미칼 상을 분리하고, 고화 염화나트륨 수용액으로 두차례 세척하여, 하기식의 메틸에스테르 13.6g(89%)를

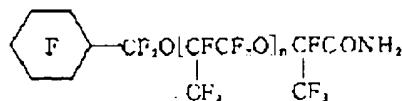


및 이것의 이성질체를 수득하였다. 이때 이 생성물의 분포는 $n=0: 95\%$ 및 $n=1: 5\%$ 였다. IR 분석 결과, $-\text{CH}_2$, 스트레치는 3.3미크론에서 날카롭고 희미한 빙드를 보였고 5.52미크론에서는 강한 카르보닐 스트레치를 보았다. 구조는 또한 GC-MS로 더욱 자세히 확인하였는데, 그 결과 예상된 메틸에스테르의 모이온이 나타났다.

실험 6

실험 5의 에스테르(11.5g)를 5ml 프레온(상표명) 113을 함유한 70ml의 메탄올중에 용해시켰다. 용액이 악영기성이 끝 때까지 누수 암보니아를 상기 용액에 통과시켰다. 생성된 용액은 실온에서(약 22°C) 하듯만 동안 교반하였다. 암보니아와 에스테르의 반응이 완결되도록, 용액에 암보니아를 통과시키면서 용액을 허류 가열하였다. 에스테르는 험류 조건하에서 급속히 반응시켰다.

이어서 상기 반응 험류를 물에 끗고 무가의 프레온(상표명) 113에 용해시켜, 물로 세척한 후 생성된 하부의 플루오로케미칼 상을 분리하여, 흑산 나트륨상에서 정조시키고 용매를 제거함으로써, 하기식으로 표시되는 9.2g의 백색의 일남성 고체(융점: 55-59°C),

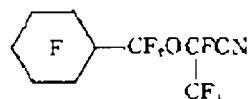


특허 등록 96-9774 10/25

및 이의 이성질체를 수득하였으며, 이 생성물의 분포는 $n=0: 95\%$ 및 $n=1: 5\%$ 이었다. IR 분석 결과 5.82미크론에서는 카르보닐 스트레치가 나타났을 뿐 아니라, 2.86 및 3.1미크론에서는 $-\text{NH}_2$ 스트레치가 이 중선으로 나타났다. GC-MS를 통해 아미드 구조를 확인했으며, 그 결과 예상된 모이온이 나타났다.

실시예 7

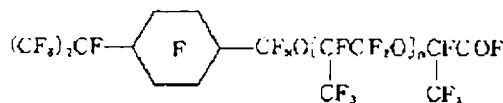
실시예 6의 아미드(9.2g)를 100ml의 동관 바닥 풀라스크에 넣고 오산화인(20g)을 첨가하고, 이 혼합물을 고열해질 때까지 고온하였다. 끓은 경로의 층류 헤드를 플라스크에 부착시킨 후 이 플라스크를 오일 배스에 넣었다. 오일배스를 195°C로 시세히 가열한 후 그 온도에서 150분간 유지시켰다. 이 기간 동안에 소량의 액체가 증발되었으며 플라스크내에서는 액체의 환류가 이루어졌다. 이 기간의 중간에 층류 헤드를 흡수기(吸水器)에 부착하여 신공 상태를 조성시킴으로써 플라스크에 담아 있는 액체를 심장 끓발시켜, 하기식으로 표시되는 8.4g의 두팅한 액체 삼체의 너트릴,



및 이 것의 이성질체를 수득하였다. IR 분석 결과, 3.0미크론 이성에서는 출발 아미드 반도가, 5.82미크론에는 카르보닐 베드가 없었으며, 4.37미크론에서는 날카롭고 희미한 벤드로서 너트릴 스트레치가 나타났다. GC-MS로써 너트릴 구조가 확인되었으며, 그 결과 각종 온리고비 및 고리-수축 생성물의 상용하는 도이온이 나타났다.

실시예 8

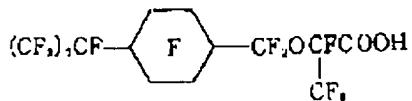
요오도화 칼륨(3.56g, 0.021몰)을, 모라이 아이스(상온, 영) - 아세트 용축기, 상부 피판기 및 기스 투입구가 설치된 250ml 용량의 3 구 동관 바닥 풀라스크내에 수용된 무수 디클라입(94g)에 첨가하였다. 이 고온 혼합물에 퍼플루오로(4-이소프로필시클로헥산) 카르보닐 풀루오라이드(58% 순도의 147g, 0.179몰)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 25분간에 걸쳐 0°C로 냉각시켰다. 이어서 퍼사풀루오로(4-브로민) 옥사이드(32.7g, 0.197몰)를 30분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 생성된 혼합물을 4시간 동안 고온한 후 살온으로 가온시켰다. 이어서 생성된 하부의 풀루오로케미칼 용(166g)을 분리하여, 하기식의 퍼풀루오로(시글로 시방 및 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 풀루오라이드 혼합물(26%),



와 이 것의 이성질체를 수득하였는데, 이 생성물의 분포는 메틸에스테르의 GC 분석으로 결정한 결과 $n=0: 81\%$ 및 $n=1: 19\%$ 이고 수용은 출발 카르보닐 풀루오라이드를 기준으로 하여 35%였다. 구조는 GC-MS로 더욱 자세히 확인하였으며, 그 결과 예상된 메틸에스테르에 대한 모이온이 나타났다.

실시예 9

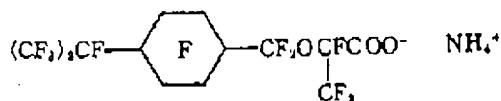
실시예 8의 생성물을 충류한 후 68-86°C/15토르에서 끓는 온도를 수거했다. 상기 분획(15g)중 $n=0: 93\%$ 및 $n=1: 7\%$ 의 분포를 갖는 일부는 30ml의 물에 첨가하고 실시예 3에서와 같이 가수분해 시켰다. 이 가수분해된 생성물은 충류하여 하기식의 산 생성물(5.7g, 비첨: 87°C/0.5토르)



및 이것의 이성질체를 수득하였다. IR 분석 결과, 3.1미크론에서는 넓은 -OH 스트레치가 나타났고 5.64 미크론에서는 산 카르보닐이 나타났다.

실험 10

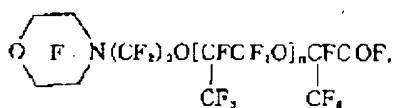
실험 9의 산 생성물(6.2g)을 50ml의 프레온(상표명) 113에 용해시킨 후, 용액이 pH 베이퍼를 사용했을 때 염기성을 떨 때까지 무수 암모니아를 생성된 용액에 통과시켰다. 이어서 용매를 중발시켜서 하기식의 담황색의 고체 생성물(5.54g)



및 이것의 이성질체를 수득하였다. IR 분석 결과, 3.2미크론에서 알보늄 이온의 강하고 넓은 뱀드가 나타났을 뿐 아니라 8.0미크론에서는 카르보닐 뱀드가 나타났다. 용점은 187-202°C이며, 생성물 중의 암모니아는 불에되어 휘발되었다.

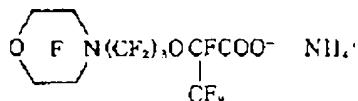
실험 11

실험 1의 방법을 사용하여, 브롬화 칼륨(2.59g, 0.022몰), 디글라임(100g), 및 퍼플루오로(모플리노프로파오닐) 풀부오라이드(68% 순도의 100g, 0.18몰)를 혼합하고, 25°C에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 0°C로 냉각한 후 헥사풀루오로프로필렌 옥사이드(80% 순도의 40g, 0.19몰)를 30분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 다시 약 4시간 동안 교반한 후, 2시간에 걸쳐 약 25°C로 가온하였다. 생성된 하부의 풀루오로케미칼 상은 하기식의 퍼플루오로(시클로지방족 메틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 풀부오라이드, 화학식(52%)



을 생성시켰으며, 이 생성물의 분포는 메틸에스테르의 GC로, 판정한 결과 $n=0: 79\%$, $n=1: 12\%$ 및 $n=2: 9\%$ 이며, 수율은 충분 카르보닐 풀루오라이드를 기준으로 하여 60%였다.

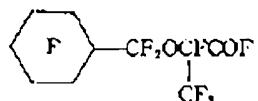
이 생성물을 실험 3에서와 같이 중류하여 가수분해한 뒤 무수 암모니아와 반응시키고, 실험 4에서와 같이 전조시켜 하기 식의 고체 생성물을 생성시켰다:



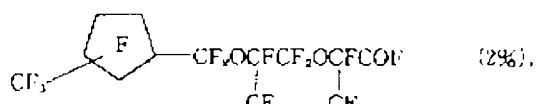
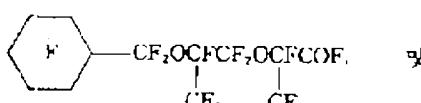
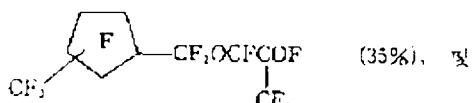
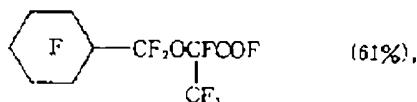
이 생성물의 융점은 164-175°C이며, 생성물중의 암모니아는 분해되어 퇴발되었다. 신 플루오라이드와 디아조메탄의 반응으로 제조된 상용하는 메틸에스테르는 GC-MS를 통해 그 구조를 더 확실히 알 수 있었다.

실시예 12

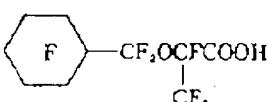
하기 식의 퍼플루오로(시클로 헥방족 메틸렌옥시일킬렌) 카르보닉 플루오라이드 및 이것의 이성체는 실시예 1에서와 유사한 방법을 사용하여 제조하였다:



이 생성물은 휘류·부란기가 설치된 3-플레이트 스나이더(Snyder) 길판을 통해 증류시켰다. 이어서 이 분획을 대기압하이저 124-160°C로, 증류하여 미온 에스테르의 GC로 결정한 결과, 하기 화합물인 것으로 밝혀졌다:



이 분획(5.98g)은 500ml의 물과 함께 교반하여 가수분해하고, 30분 후, 생성된 플루오로케미칼 상을 분리하여, 100g의 96% 진한 황산으로 세척하였다. 이어서, 이 상을 78-86°C의 해드 온도 및 0.05토르에서 증류시킴으로써, 하기 식으로 나타나는 456g의 투명한 액체 산 생성물을

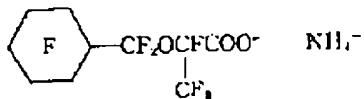


과 이것의 이성질체를 수득하였다. 상기 생성물은 IR 및 GC-MS로써 확인하였다.

실시예 13

실시예 12의 생성물(444g)은 600g의 프레온(상표명) 중에 용해시킨 후, 가스 주입관과 -78°C의 융축기 가 설치된 플라스크에 넣었다. 그리고, 용액이 적은 pH 중이상에서 용액이 염기성으로 되기까지, 총 26g의 암모니아 가스를 첨가하였는데, 이때 반응 혼합물을 상당히 전성화 지켰다. 이어서, 플라스크내의 내용물을 유리 접시에 붓고, 실온에서 하룻밤 동안 건조시킨 후, 다시 8시간 동안 70°C에서 건조하였다. 하기 식

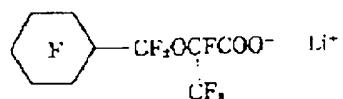
의 암도늄 염(400g, 백색 고체)



및 이것의 폐품으로써 할 시금로에틸 이성질체를 분리했다. ^1H NMR과 IR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실험 14

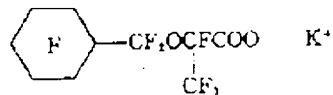
실험 12에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 산 생성물(20g)을 등근 바다 플라스크에 첨가했다. 이어서, 수산화 리튬(1.1g)을 80ml의 물에 용해시켰다. 용액이 염기성을 띠 때까지 상기 수산화 리튬 용액을 등근 플라스크에 첨가했다. 이어서, 반응 혼합물을 결정화 절시에 끊고, 90°C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 다음식의 리튬 염(19.4g, 백색 고체)



및 이것의 이성질체를 분리했다. IR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실험 15

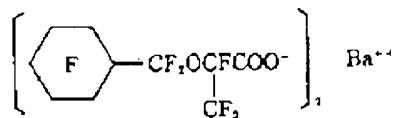
실험 12에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 산 생성물(20g)을 등근 바다 플라스크에 첨가했다. 이어서, 수산화 칼륨(2.8g)을 80ml의 물에 용해시킨 후, 이 용액이 염기성을 띠 때까지 수산화 칼륨 용액을 플라스크에 첨가했다. 이어서, 반응 혼합물을 결정화 절시에 끊고, 93°C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 다음식의 칼륨염(20.9g, 백색 고체)



과 이것의 이성질체를 분리하여 IR 분석한 결과, 이 생성물과 일치했다.

실험 16

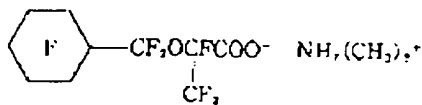
실험 12에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 산 생성물(10g)을 등근 바다 플라스크에 첨가했다. 이어서, 수산화 바륨(3.5g)을 80ml의 물에 용해시켰다. 이 용액이 염기성이 될 때까지, 플라스크에 수산화 바륨 용액을 첨가했다. 이어서 반응 혼합물을 결정화 절시에 끊고, 93°C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 그리고, 다음식의 바륨염(11.3g, 백색 고체)



과 이것의 이성질체를 분리하였다. IR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실험 17

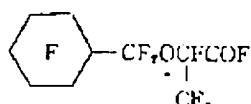
실험 12에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 산 생성물(10g)을 등근 비탁 플라스크에 첨가했다. 이 용액이 염기성이 될 때까지 대체틸아민(40% 수용액, 3.0g)을 플라스크에 첨가했다. 이어서 반응 혼합물을 결정화 절시에 끊고, 75°C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 그리고, 아민 염(10.8g, 백색 고체)



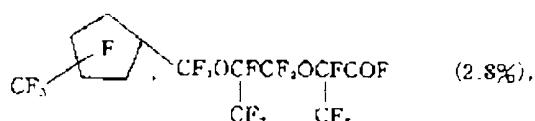
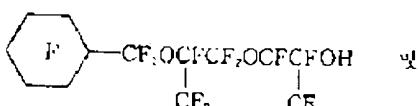
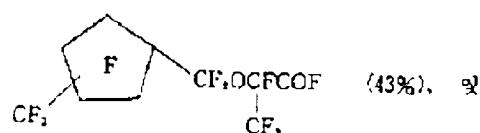
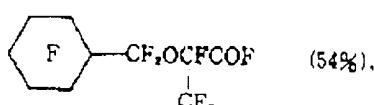
와 그것의 이성질체를 분리했다. IR 분석은 이 생성물을 일치했다.

실시예 18

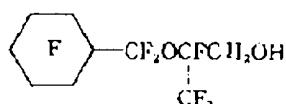
하기식의 퍼블루오로(시클로-지방족 메틸체(우시알킬화) 카르보닐 플루오라이드



과 이것의 이성질체는 실시예 1에서와 유사한 방법을 사용하여 제조하였다. 이어서 이 생성물을 환류 분리기가 설치된 3-플레이트 스나이더 험법을 통해 중분리했다. 주요한 생성물 분획은 75-89°C 및 100도르에서 증류되었다. 산 플루오라이드와 GC 분석 결과, 이 꿈질은 하기 식의 화합물 및 0.2%의 헥사 플루오로프로필렌 우사이드 사량체인 것으로 밝혀졌다:



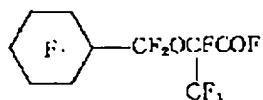
이 산 플루오라이드(50g)를 3.8g의 나트륨 보로하이드라이드, 100g의 프레온(상온) 113 및 10g의 테트라글리다이이디 수용체 플라스코에 1시간 30분 동안 혼가하였다. 이어서 반응 혼합물을 40-50°C에서 3시간 동안 가열하고 나서 산온으로 냉각한 후, 50ml의 물에 부었다. 생성된 반응 혼합물을 진한 황산 5g을 첨가하여 pH 3으로 산성화시킨 후, 생성된 하부의 플루오로체리칼 상을 분리시켰다. 이 플루오로체리칼 상은 15의 염화나트륨이 용해된 50ml의 물로 세척하였다. 이어서, 플라스코 온도가 105°C로 될 때까지 플루오로레이드 상을 대기만하면서 서거하였다. 생성된 잔류물을 한류 분리기가 설치된 3-플레이트 스나이더 험법을 통해 45도르에서 증류시켰다. 생성된 두명한 다음식의 액체 악품(32g)



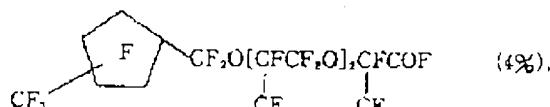
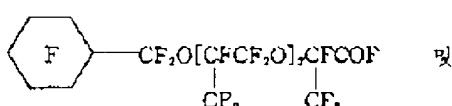
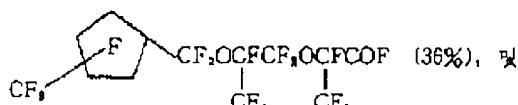
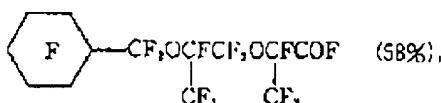
와 이 것의 이성질체는 92-110°C 및 45°F에서 증류시켰다. ^{19}F NMR 및 IR은 싱글 생성물과 일치했다.

실시예 19

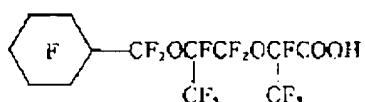
하기식의 퍼플루오로(시클로 치诈족 에틸렌옥시알킬류) 카르보닐 플루오라미드



와 이것의 이성질체를 실시예 1에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 후, 중류 헤드의 온도가 160°C에 도달하고, 중류 플라스크중의 잔류물을 온도가 180°C에 도달할 때까지 증류시켰다. 중류 플라스크중의 잔류물을 산 플루오라이드로서 GC로 분석한 결과, 이 물질은 2%의 헌사플루오로프로필렌 옥사이드 사량체 뿐만 아니라, 하기 식의 화합물인 것으로 밝혀졌다.



상기 중류 플라스크내의 잔류물(183g)은 가수분해가 일어나도록 교반하면서 이에 124ml의 블록 첨가하고, 상기 잔류물을 상용하는 산으로 가수분해 시켰다. 30분 후, 생성된 하부의 푸드오로케미칼 상을 분리한 후 105-120°C의 헤드 온도 및 0.3托로에서 증류시킴으로써 두드하고 농축된 다음식의 액체 산 생성물

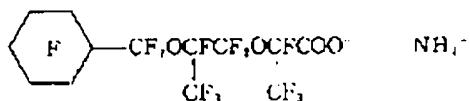


과 이것의 이성질체를 추출하였다. IR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 20

실시예 19의 산 생성물(96g)을 200g의 프레온(상:45°) 113중에 용해시킨 후, 가스 주입관과 -78°C의 용축기가 설치된 플라스크에 넣었다. 잦은 pH 중이 상에서 용액이 염기성으로 될 때까지 암모니아 가스(3g)를 플라스크에 첨가하였고, 이때 반응 혼합물이 매우 점성을 띠게 되었다. 이어서 플라스크내의 내용물을 유리 첨시에 붓고 실온에서 차운다. 농안 저조시킨 후 8시간 동안 70°C에서 건조시켰다. 결과적으로 하기식의 백색 고체 암모늄 염(88g)

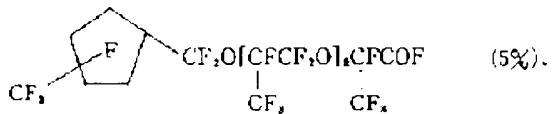
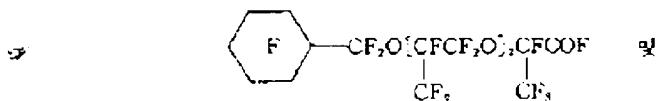
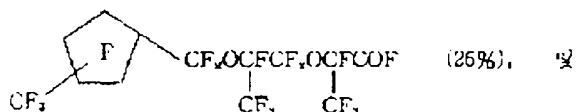
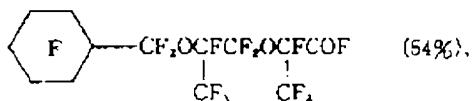
독서장고 96-9774 16/25



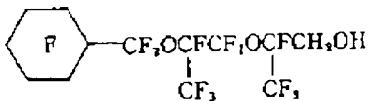
이상 질체로 분리하였다. ^{19}F NMR 및 IR은 이성성을 고려하였다.

실시예 21

헥사플루오로프로필렌 옥사이드를 헥사플루오로시클로헥산 카르보닐 풀루오라이드와 2:1(물비)로 반응시켰다. 이 생성물을 환류 분합기가 설치된 3-플레이트 스나이더 칠럼을 통해 분별 중류하였다. 주요 생성물의 분획은 93-114°C 및 40.도르에서 중류되었다. 산 풀루오라이드의 GC 분석 결과, 이 물질은 하기 식의 화합물을 1%와 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 사방체인 것으로 밝혀졌다.



이 분획은 6.3kg의 나트륨 보르하이드라이드 및 100g의 아세토나이트릴이 수용된 물나스크에 30분에 걸쳐 첨가함으로써 디히드로안데고 전환시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 3시간 동안 70-80°C로 가열한 후, 실온으로 냉각시켜 100ml의 물에 부었다. 반응 혼합물에 8g의 친화 황산을 첨가하여 pH 3으로 산성화 시킨 후 생성된 하부의 풀루트로케미칼 성분을 분리시켰다. 이어서, 1g의 염화나이트륨이 용해된 50ml의 물로써 이 상을 세척한 후, 포도의 온도가 96°C가 될때까지 대기압하에 승발시켰다. 생성된 잔류물은 환경 분획기가 설치된 3-플레이트 스나이더 친화를 통해 1.0도로에서 증류시켰다. 이어서, 다음식의 담황색의 액체 알콜 생성물 (74g)

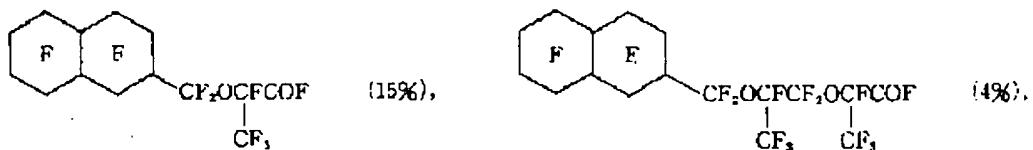


과 이것의 이성질체는 82~102°C의 헤드 온도 및 1.0포트에서 증발되었다. IR 및 GC-MS 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 22

오오드화(24g, 0.014㎖) 및 베프라글리아임(40g, 100~190㎕/㎖ 끓)을 섭식)에 2에서 기술한 바대로 혼합하였다. 케플루오로데칼진 카르보닐 풀무오라이드(54%, 중도 109g, 0.12㎖)를 첨가하고 혼합물을 실

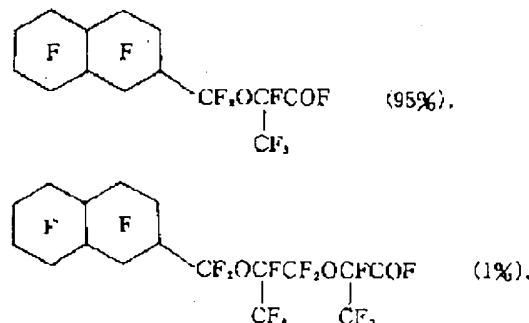
온에서 30분간 교반하였다. 이어서, 이 혼합물을 5분에 걸쳐 0°C로 냉각시켰다. 헤사플루오로프로필렌 옥사이드(25g, 0.15몰)을 1시간에 걸쳐 첨가하고, 반응 혼합물을 45분간 교반하고 나서, 하룻밤 동안 교반하면서 실온으로 가온하였다. 이어서, 생성된 하부의 풀루오로케미칼 삼(127g)을 분리하였다. 메틸에스테르의 GC 분석 결과, 생성된 산은 저비점의 불활성 물질(53%), 비반응된 퍼플루오로데카린 카르보닐 풀루오라이드(28%)



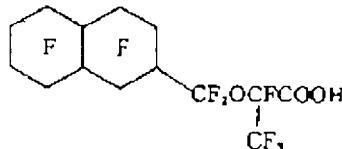
및 이것의 이성질체를 포함하는 것으로 나타났으나, 수율은 출발 산 풀루오라이드를 기준으로 하여 29%였다. 이 생성물은 메틸에스테르의 GC-MS로 확인하였다.

실시에 23

실시에 22와 생성물을 중류하고, 혼다 온도 52~67°C 및 1.0토르에서 끓는 분획을 수거하였다. GC 분석 결과, 이 생성물은 다음식의 화합물



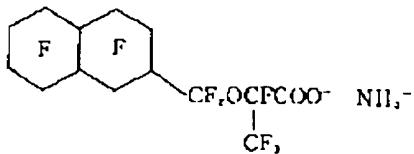
과 이것의 이성질체를 포함하는 것으로 나타났다. 이 분획(9.6g)을 쿠 10ml가 들어 있는 폴리에틸렌 병에 넣고, 가수분해가 이루어지도록 5분 동안 전탕하였다. 생성된 하부의 풀루오로케미칼 삼을 분리시킨 후 0.1 토르에서 중류시켰다. 하기식의 투명한 액체 산 생성물(6.7g)



과 이것의 이성질체를 99~109°C 및 0.1토르에서 중류시켰다. IR 분석 결과는 이 생성물 및 이것의 이성질체와 일치하였다. 이 생성물을 디아조메탄으로써 파생시켜 메틸에스테르를 생성시킨 후, 이것은 GC-MS로 확인한 결과 주파크는 분자량이 668인 것으로 나타났다.

실시에 24

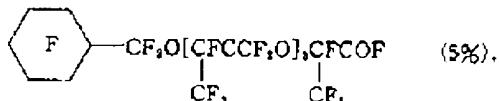
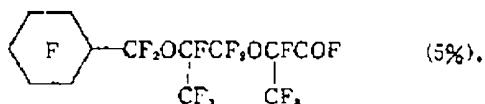
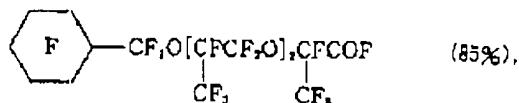
실시에 23의 산 생성물(5.6g) 일부분을 결정화 절시에 부었다. 이어서, 수산화 암모늄(30% NH₃, 3.2g)을 산에 적가한 후, 시제 절시를 상기 절시위에 올려 놓고 절시를 5분간 90° 앞뒤로 회전시켰다. 이어서, 반응 생성물을 15분 동안 방치한 결과 반응 생성물의 pH가 임기성으로 되었다. 이 혼합물을 다시 약 주걱으로 강제하게 교반한 후 70°C에서 하룻밤 동안 전조시켰다. 이어서, 생성된 하기식의 노란색의 고체 암모늄 염(5.5g)



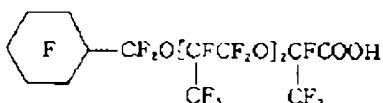
및 이것의 이성질체로 분리하였다. IR 분석은 이 생성물과 일치했다.

실험 예 25

헥사플루오로프로필렌 옥사이드를 퍼플루오로시클로헥산 카르보닐 플루오라이드와 2:1(온/이)로 반응시켰다. 생성된 신 플루오라이드 생성물은 22-56도에서 분별 증류시켰다. 주요 생성물 분획(2:1 부가 생성물)은 57-63°C 및 30-33도에서 증류시켰다. 원하는 생성물 분획(3:1 부가 생성물)은 64-82°C 및 22-25도에서 증류시켰다. GC 분석 결과, 이 분획의 생성물 분포는 다음의 화합물



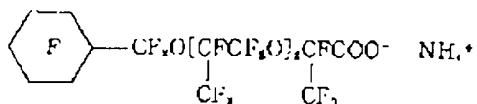
및 이것의 퍼플루오로메틸 시클로펜틸 이성질체로 나타났다. 예전에 카르보닐 플루오라이드 분획(53.6g)을 교반하면서 첨가하고, 50m의 불을 첨가하여 가수분해를 유도하였다. 30분 후, 50g의 브레온(상표명) 113을 첨가하고 생성된 하부의 플루오로케이크 상을 분리하였다. 이 플루오로케이크 상은, 브레온(상표명)이 세거될 때까지 화학 증발기에서 증발시킨 후, 그 잔류물은 0.1도의 진공 하에 증류시켰다. 생성된 투명하고 농축된 하기식의 액체 산 생성물(40.7g)



과 이것의 이성질체를 혼합(온도 100-104°C 및 0.1도에서 증류시켰다. 이 증류된 물질은 디아조메탄으로 세 파생시킨 후 GC-MS로 판정한 결과, 삼기 산 생성물과 일치했다.

실험 예 26

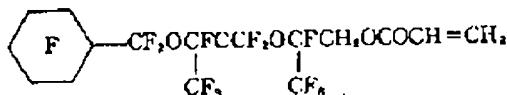
실험 예 25의 산 생성물(39.0g)의 일부분을 100g의 브레온(상표명) 113중에 용해시키고, 수산화 암모늄(30% NH₃, 3.0g)을 첨가하여 용액을 pH 6으로 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 결정화 절사에 놓고 60°C에서 하듯이 동안 진조시켰다. 하기식의 백색의 길납성 고형 암모늄 염(40g)



및 이것의 염을 분리하였다. ¹⁹F NMR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 27

실시예 21의 알론(50g)의 일부분을 100g의 프레온(상표명) 113중에 용액시킨 후, 상부 고만기, 온도계, 부가의 칼데기 및 팬류 풍축기가 설치된 통은 바닥 플라스크에 넣었다. 이어서, 트리에틸아민(9.5g) 및 소량(5mg)의 히드로퀴논의 모노에틸 에테르를 반응 플라스크에 추가한 후, 교반하면서 아크릴로인 클로라이드(8.5g)을 서서히 첨가하고, 반응 온도는 40°C 이하로 유지시켰다. 아크릴고이드 클로라이드를 완전히 첨가한 후에는, 반응 혼합물을 30분간 교반하였다. 수신화 칼륨(3% 수용액, 200ml)을 첨가하고, 냉장된 반응 혼합물의 하부 층을 분리한 후, 염산(5% 수용액, 100ml)으로 세척하고, 다시 풍류수(100ml)로 세척하였다. 프레온(상표명) 113을 회전 증발기에서 흡출기 압력하에 세거하느, 전류율은 89-98°C 및 0.3토르에서 증류시킨 하기식의 두명한 액체 아크릴레이드 에스에트(38.7g)



및 이것의 저플루오로 에틸시클로세틱 이성질체를 생성시켰다. IR 및 GC-MS 분석 결과는 이 성분들과 일치하였다.

실시예 28-35 및 비교 실시예 C1-C5

실시예 28-35에서는, 실시예 4, 10, 11, 13, 24 및 26의 방법에 따라 제조한 본 발명의 저플루오로(시글로 치광족 미틸렌옥시페플루오로 알킬렌) 카르복실레이트 암모늄 염을 du Nouy 세면 장력 측정계를 사용하여 각종 농도에서의 수용액의 표면 장력을 관찰함으로써 제면활성제로서 평가하였다. 비교 실시예 C1-C5에서는 제면활성제로서 저플루오로알카는산 카르복실레이트 암모늄 염 및 저플루오로- α -알콕시 고도의 온산 카르복실레이트 암모늄 염을 사용하여 유사하게 테스트하였다. 그 결과는 표 1에 제시하는데, “테스트한 성분”은 원하는 주반응 생성물이나, 견수된 바와 같이 2 이성체도 포함 존재하였다.

B. 1

식시약	화학식	화학구조	화학적 특성 (dynes/cm)					
			50ppm	100ppm	500ppm	1000ppm	5000ppm	10,000ppm
C1	CF ₃ (CF ₂) ₂ OCH(COO) ⁻ NH ₄ ⁺		66.4	63.7	56.6	49.8	33.3	24.9
C2	CF ₃ (CF ₂) ₂ COO ⁻ NH ₄ ⁺		68.1	65.0	54.7	46.1	29.6	19.8
28			52.9	47.3	32.0	25.6	17.7	20.5
C3	CF ₃ (CF ₂) ₂ OCH(CF ₃)CF ₂ OCH(CF ₃)COO ⁻ NH ₄ ⁺		53.8	49.1	36.4	28.5	17.7	17.5
C4	CF ₃ (CF ₂) ₂ COO ⁻ NH ₄ ⁺		56.3	49.3	33.4	28.3	16.3	16.3
29			41.7	37.5	25.3	18.7	18.7	18.5
30	CF ₃ -C ₆ H ₄ -CF ₂ OCH(CF ₃)COO ⁻ NH ₄ ⁺		46.9	40.7	27.8	19.5	17.6	18.0
31		and	37.4	32.6	20.4	18.3	18.1	18.0
C5	CF ₃ (CF ₂) ₂ COO ⁻ NH ₄ ⁺		33.0	33.1	20.7	17.2	14.2	14.7
32			28.1	24.0	19.9	20.1	18.5	18.4

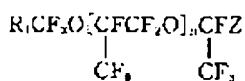
33		33.4	25.4	18.2	16.2	17.8	17.1
34		26.2	23.8	17.9	17.9	18.4	18.6
34		19.7	19.1	18.6	18.5	18.3	18.4

표 1의 데이터에서 알 수 있듯이, 본 발명의 폴리우로(시클로지방족 메틸렌옥시알킬렌) 카르복실레이드 암모늄 염은 폴리우로-α-알콕시 고도파온산 카르복실레이트 암모늄 염이나 폴리우로알카논산 카르복실레이트 암모늄 염보다 분자도 보다 높진 하나, 동일한 분자 원자수의 폴리우로알칸산의 암모늄 염이나 폴리우로-α-알콕시프로파온산의 암모늄 염과 동일하게 우수한 세면활성제 특성을 나타내 보임을 알 수 있다.

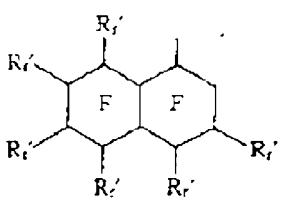
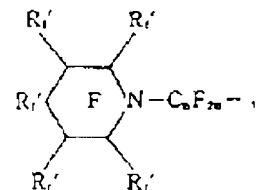
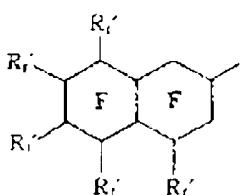
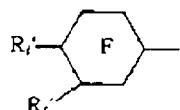
본 발명은 그 역사 및 기술 사상에서 벗어나지 않는 한 다양하게 변경 및 조선한 수 있음을 넓힐자라면 알 것이며, 본 발명의 설명을 복적으로 본원에 제시된 바에 의해 제한되지 않는다.

5) 특허청구의 범위

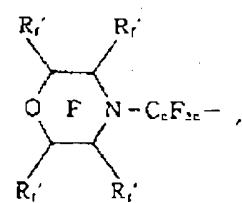
1. 하기 일반식의 폴리우로(시클로지방족 메틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 폴리우로-나이드 화합물 및 이의 유도체 :



상기 식중, R_1 는 하기 식의 폴리우로시클로지방족기, 즉



또는



(식중, 각 R_1 는 각각 불소 또는 C_1-C_4 의 치환 또는 측쇄의 폴리우로알킬기이자, 상기 R_1 외의 칸중 두 개 이하의 R_1' 칸디칼은 상기의 폴리우로알킬기이며, n 은 1 대지 6의 정수임)이고; n 은 0 대지 약 10이고; Z 는 $-COF$ 이나 이의 자동성 또는 비작용성 유도체로서, $-H$, $-X$, $-CF_3H$, $-CF_3X$, $-CH_3$, OH , $-COX$, $-COR$, $-COOH$, $-COOM$, $-COOR$, $-CF_3$, $-CONRR'$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2NCO$, $-CN$, $-CH_2OCOR$, $-CH_2OSO_2R_1$, $-C_2N_2(R_1'')_2$, $-CH_2OCOR$, $-CH_2OCOOCR'=CH_2$, 또는 $-(CH_2)_nSi(R_1'')_2$ 이고, 이때 $-X$ 는 $-F$, $-Cl$, $-Br$ 또는 $-I$ 이고; M 은 암모늄기 또는 일가의 칸속

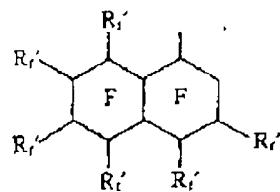
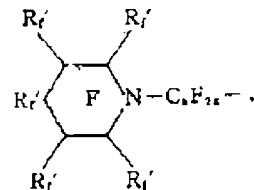
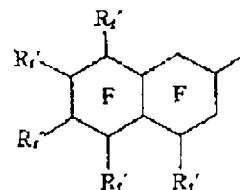
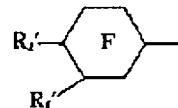
원자이고: v는 M의 원자가로서 1, 2 또는 3이며; R 및 R'는 각각 H 또는 저금 알킬, 아릴 또는 이들의 조합체이거나, 또는 $-\text{CONR}'\text{R}'$ 중의 두개의 R'기는 함께 앤닐렌부를 형성하여, 앤친넨부는 아미도 질소와 함께 헤테로시클릭 고리를 형성하고: R"는 $-\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$ 이고: R'"는 에폭시와 같은 가수분해성 기이고: R₁"는 하나 또는 다수개의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 풀부오로 지방족 기이며: m은 2 내지 1의 정수이다.

2. 제 1 항의 상기 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시일킬렌) 카르보닐 풀루오라이드와 카르복실레이트 암모늄염 유도체를 포함하는 풀루오로케미칼 계면활성제.

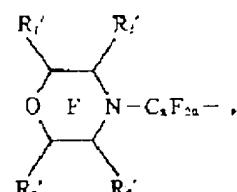
3. 제 2 항에 있어서, 상기 카르복실레이트 암모늄염 유도체가 하기 식으로 표시될 수 있는 풀루오로케미칼 계면활성제:



상기 식중, R₁는 하기 식의 퍼플루오로시클로 지방족 라디칼로서, 즉

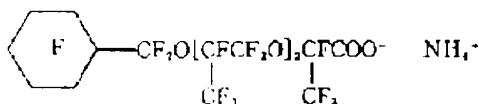
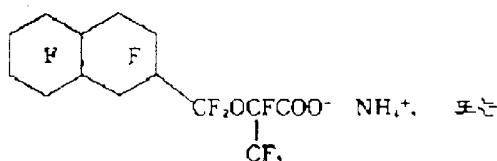
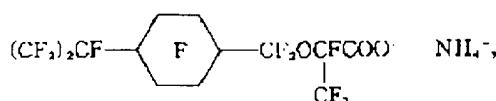
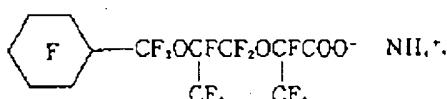
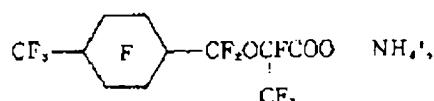
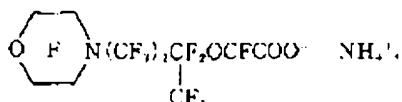
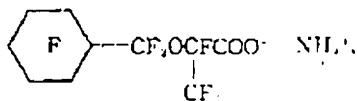


또는

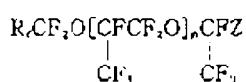


(이중, 각 R₁'는 각자 불소이거나 C₁-C₄의 칙체 또는 측체의 퍼플루오로알킬기이되, 상기 R₁ 라디칼중 두 개 이하의 R₁' 라디칼은 상기 퍼플루오로알킬기이며, a는 1 내지 6의 정수임)이고; n은 0 내지 약 10이되; Z는 $-\text{COO}^-\text{NH}_3^+$ 이다.

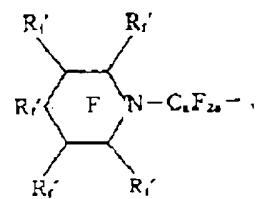
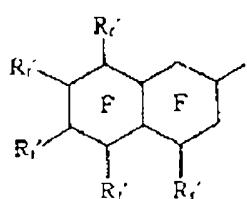
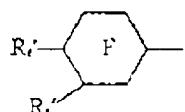
4. 제 2 항에 있어서, 상기의 암모늄염 유도체가 하기 식의 화합물을 포함하는 풀루오로케미칼 계면활성제:

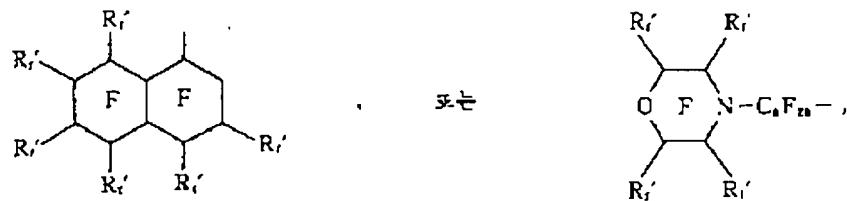


5. 세 1 항에 있어서, 하가 식으로 표시되는 블루오로케미진 금속염을 포함하는 퍼퓸우오로(시くん로, 지방주에틸레온시알킬레) 카르보닐 블루오라이드 와 합물 및 이의 유도체



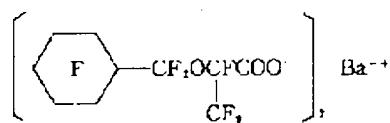
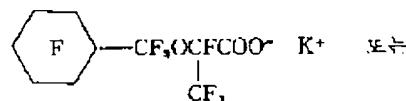
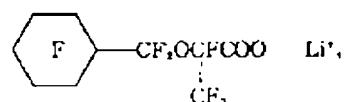
상기 식중, R_1 는 괴풀-루오로시 콘로 지방족 라디칼로서, 즉





(이중, R'은 각각 불소이거나 C₁-C₆의 적체 또는 주체의 써풀우오로알킬기이되, 상기 R₁ 타디칸중 두개 이하의 R' 타디칸은 상기 써풀우오로알킬기이며, a는 1 내지 6의 징수임)이고; n은 0 내지 약 10이며; Z는 -COOM_{1..v}로서, 이중 M은 금속 원자이고, v는 M의 원자가로서 1, 2 또는 3이다.

6. 세 5 항에 있어서, 상기 풀우오로케미칸 금속염이 하기식의 화합물을 포함하는 써풀우오로시클로 지방 즉 메틸렌우사알킬렌카르보닐 플루오라이드 화합물 및 이의 유도체:



이 페이지는

어택 입니다